

Chemische Funktionalität

Gutmann, Viktor

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 24, 1973/74,
S.7-19



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

Chemische Funktionalität

Von **Viktor Gutmann**

Vortrag anläßlich der Verleihung der Gauß-Medaille
am 30. April 1973

(Eingegangen am 1. Mai 1973)

Carl Friedrich Gauß war einer der größten Naturforscher. Gerade in der heutigen Zeit sind wir verpflichtet, seiner Universalität zu folgen zu versuchen.

Seit vielen Jahrzehnten ist man bestrebt, die Vielfalt der chemischen Erscheinungen auf die klassische Mechanik und Elektrostatik zurückzuführen, indem ihre Bilder und Gesetze vom makroskopischen in den submikroskopischen Bereich der Atome und Moleküle übertragen werden. Der Chemie folgten konstitutionell bedingt die Biologie und die Medizin. Darüber hinaus hat das Weltbild der mechanistischen Physik alle Bereiche der Natur- und Geisteswissenschaften erfaßt und maßgeblich Kunst, Philosophie und Theologie beeinflusst. Ihre Auswirkungen auf das Leben beginnen immer bedrohlicher zu werden, weil der Mensch nicht mehr in der Natur, sondern in einer durch ihn selbst entstellten Welt bei bedrückender geistiger Leere und innerer Haltlosigkeit lebt. .

Es ist hoch an der Zeit, jedes Zeichen einer Wandlung unseres Denkens aufzugreifen, obgleich es nicht jedermann unternommen wird, diese Entwicklung zu fördern. Es ist ja jedes Umdenken unpopulär und die Notwendigkeit der Erfüllung bekannter Tatsachen mit neuem Inhalt nicht zwingend nachweisbar.

Diese Wandlung wurde aber ungewollt von jener Seite eingeleitet, von der man es am wenigsten erwarten durfte, nämlich von der Physik selbst. Die exakte quantenmechanische Behandlung der Atome und Moleküle scheitert am ungelösten Vielkörperproblem, und die präzise Berechnung endet bei einem der leichtesten Atome, nämlich dem Heliumatom. Die Chemie beginnt also gerade dort, wo die Physik keinen Anspruch auf exakte Vorausberechnung erhebt.

In der Chemie werden die verlässlichsten Aussagen mit Hilfe der Thermodynamik gewonnen. Aber auch ihre Anwendbarkeit ist begrenzt, einerseits prinzipiell, weil z. B. freie Ionenenthalpien nicht genau bestimmbar sind, und andererseits graduell, weil nur für die allerwenigsten Fälle thermodynamische Daten vorliegen.

Alle Gesetzmäßigkeiten in der Chemie sind Grenzgesetze, welche nur unter Einhaltung ganz bestimmter und eng begrenzter Randbedingungen gelten. Diese Bedingungen sind meist nicht einmal annähernd erreichbar, am ehesten noch im gasförmigen Zustand. Für den festen Aggregatzustand ist der Idealkristall eine

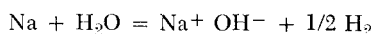
Fiktion. Es gibt keinen Kristall ohne Störstellen, und gerade diese sind für sein tatsächliches Verhalten von größter Bedeutung. Unsere Welt ist also bis in die kleinsten Dimensionen in hohem Maße imperfekt.

Diese Aussage gilt besonders für den flüssigen Aggregatzustand, in welchem die meisten chemischen Reaktionen ablaufen. Die Gesetze gelten nur für unendlich verdünnte Lösungen, und wir wissen so gut wie nichts über mäßig und höher konzentrierte Lösungen, welche nicht nur in der Technologie, sondern vor allem im biologischen Geschehen eine entscheidende Rolle spielen. Nach den ersten großen Erfolgen der elektrostatischen Beschreibung der Atome und Ionenkristalle leitete Svante Arrhenius mit der Theorie der elektrolytischen Dissoziation eine Entwicklung ein, deren Anwendbarkeit im Sinne elementar-elektrostatischer Betrachtungen vielfach überschätzt wird. So war es bis vor kurzem nicht klar, daß die Dielektrizitätskonstante mit der Bildung von Ionenpaaren aus Molekülen überhaupt nichts zu tun hat.

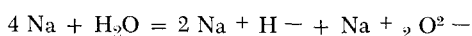
Diese Feststellungen sollen weniger herabsetzende Kritik sein, sie sollen vielmehr zeigen, daß heute exakte Vorausberechnungen für den Einzelfall in der Chemie nicht möglich sind.

Wir brauchen daher eine allgemein gültige Ordnungslehre auf qualitativer Basis, welche dem Verstehen der Zusammenhänge dienen und damit die Grundlage für eine erfolgreiche Weiterentwicklung von Chemie, Biologie, Physiologie und Medizin bereiten soll, eine Ordnungslehre, die nicht mehr die Quantifizierung als unmittelbares Ziel ansieht.

Es ist eine charakteristische Eigenschaft der Elektronenhülle, auf äußere Einflüsse sehr empfindlich und spezifisch zu reagieren. Die Elektronenhülle eines Moleküls wird im Wirkungsbereich eines anderen Moleküls in entscheidender Weise verändert, und erst hierdurch werden Eigenschaften entwickelt, welche das ungestörte Molekül nicht besitzt und welche für Art und Ausmaß der Wechselwirkung von richtunggebender Bedeutung sind. Ähnlich, wie der Mensch nur in Wechselwirkung mit seiner Umgebung verstanden werden kann, so muß die jeweilige Funktionsausübung eines Moleküls nach seiner unmittelbaren Umgebung beurteilt werden. So wirkt Wasser auf Natrium oxidierend, auf Fluor reduzierend, und es koordiniert Metallionen über das Sauerstoffatom, Halogenidionen aber über ein Wasserstoffatom. Ja, es hängt selbst der qualitative Ablauf der Reaktion davon ab, in welchen Konzentrationsverhältnissen die Reaktionspartner gegenüberstehen: Natrium reagiert, in Wasser geworfen, entsprechend der Gleichung



Wasser aber in flüssiges Natrium eingetragen reagiert in anderer Weise, nämlich

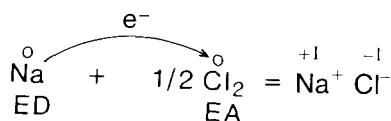


Die tatsächlich erfolgende Funktionsausübung wird erst im gegenseitigen Wirkungsbereich induziert, und es werden Funktionen entfaltet, die sich aus der Molekülphysik meist nicht vorhersagen lassen. Jede chemische Wechselwirkung

führt zur Neuordnung der Elektronenhüllen. Die Dynamik der elektronischen Veränderungen, welche bisher kaum näher in Betracht gezogen wurde, kann in vereinfachter Weise durch die *Chemische Funktionslehre** interpretiert werden.

Man unterscheidet bekanntlich zwei Grundtypen chemischer Reaktionen Redoxreaktionen und Säure-Basen-Reaktionen im weitesten Sinne der Definition.

Als *Redoxreaktionen* werden diejenigen Vorgänge bezeichnet, durch welche die Oxidationsstufen verändert werden. Leitet man z. B. Chlor über metallisches Natrium, so entsteht Natriumchlorid. Die Elemente Natrium und Chlor haben die Oxidationsstufe null, aber im Natriumchlorid liegen Natriumionen in der Oxidationsstufe +I und Chloridionen in der Oxidationsstufe —I vor. Diese Reaktion wird auf einen Elektronenübergang vom Natrium zum Chlor zurückgeführt. Natrium fungiert als Elektronendonator ED (Reduktionsmittel) und Chlor als Elektronenacceptor EA (Oxidationsmittel). In der Reaktionsgleichung kann die Elektronenübertragung durch einen gebogenen Pfeil zum Ausdruck gebracht werden:



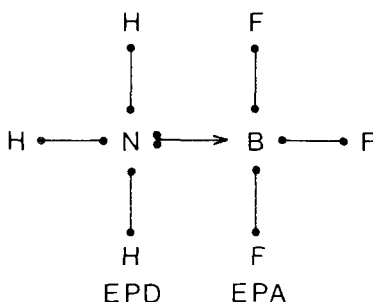
Als Maß für den Elektronenübergang in der Gasphase dienen Ionisierungspotential und Elektronenaffinität. Das *Ionisierungspotential* ist jene Energie, die notwendig ist, um das Elektron aus dem gasförmigen Atom oder Molekül in unendliche Entfernung zu bringen. Die *Elektronenaffinität* ist jene Energie, die bei der Aufnahme des Elektrons in ein Atom oder Molekül aus unendlicher Entfernung auftritt.

Die Elektronenübertragung wird durch ein kleines Ionisierungspotential des Reduktionsmittels und durch eine hohe Elektronenaffinität des Oxidationsmittels begünstigt. Wir können auch sagen, daß die relativen „Elektronenpopulationen“ möglichst verschieden sein sollen, d. h., je höher die Elektronenpopulation des Reduktionsmittels im Vergleich zu derjenigen des Oxidationsmittels ist, umso eher erfolgt der Elektronenübergang. Dies gilt nur für die Gasphase, denn in Lösung ist die Reaktion damit noch nicht abgeschlossen. Durch jeden Elektronenübergang werden nämlich die Elektronenpopulationen entscheidend verändert: Die Elektronenpopulation am Reduktionsmittel wird durch die Abgabe des Elektrons erhöht. Auf die sich daraus ergebenden Folgerungen wollen wir später zurückkommen.

Alle Reaktionen, bei denen man die elektronischen Veränderungen nicht auf direkte Elektronenübertragungen zurückführen kann, werden als *koordinationschemische* oder *komplexchemische Umsetzungen* bezeichnet. Zu ihnen gehören die Reaktionen von Säuren und Basen. In ihrem Verlaufe bleiben die Oxidations-

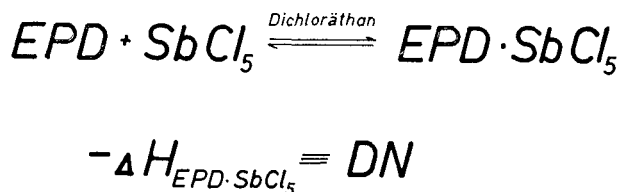
* Ausführlichere Darstellung: V. Gutmann, „Chemische Funktionslehre“, Springer Verlag, Wien-New York, 1971.

stufen unverändert. Sie sind dadurch charakterisierbar, daß Elektronenpaarbindungen, auch kovalente Bindungen genannt, gebildet werden, wobei ein Reaktionspartner, die sogenannte „Lewis-Base“ oder auch der „Elektronenpaardonator“ (EPD), das Elektronenpaar zur Verfügung stellt. Der andere Reaktionspartner fungiert als „Elektronenpaaracceptor“ (EPA); auch „Lewis-Säure“ genannt. Die Bindung wird meist durch einen Pfeil zwischen den Bindungspartnern symbolisiert, welcher vom EPD zum EPA hinweist, z. B.



Im Rahmen dieser Betrachtung werden die elementar-elektrostatischen Wechselwirkungen als Teil der EPD-EPA-Wechselwirkungen gesehen.

Als Maß der EPD-Eigenschaften dient in Ermangelung thermodynamischer Daten eine experimentell leicht zugängliche, phänomenologische Größe, nämlich die *Donizität* (DN), d. i. die Wärmetönung ΔH bei der Reaktion zwischen SbCl_5 und EPD in hochverdünnter Lösung von Dichloräthan:

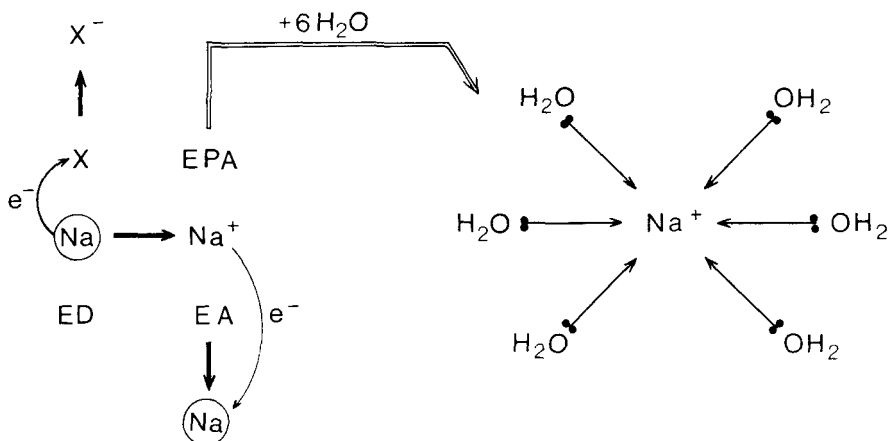


Auch durch die Errichtung von Elektronenpaarbindungen werden die Elektronenpopulationen verändert, und zwar werden sie am EPD verringert und am EPA erhöht.

Die Veränderungen der Elektronenpopulation, seien sie durch ED-EA- oder durch EPD-EPA-Wechselwirkungen hervorgerufen, können dadurch kompensiert werden, daß eine der ersteren entgegengesetzte Funktion zur Entfaltung gelangt, also nach Ausübung einer Donatorfunktion eine Acceptorfunktion oder aber nach Ausübung einer Acceptorfunktion eine Donatorfunktion. Die vollzogene Funktion induziert eine *Funktionsumkehr* (von einer Donator- zur Acceptorfunktion oder umgekehrt).

Ich bezeichne die einander zugehörigen Funktionen, also diejenigen, welche entweder zur Elektronenübertragung (ED-EA) oder aber zur Bildung von Elek-

tronenpaarbindungen (EPD-EPA) erforderlich sind, als *korrelierte Funktionen*. Erfolgt die Funktionsumkehr zu jener Funktion, welche der unmittelbar vorangegangenen korreliert ist, dann ist insgesamt ein stofflicher Umsatz nicht erfolgt. Wenn z. B. aus dem Natriumatom durch Abgabe des Elektrons (ED-Funktion) ein Natriumion Na^+ entsteht und dieses ein Elektron wieder aufnimmt (EA-Funktion), dann wird der ursprüngliche Zustand wieder hergestellt. Fungiert aber das Natriumion als EPA, indem es z. B. in Wasser hydratisiert wird,

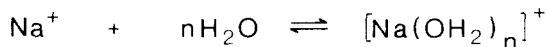


so stellt sich ein neuer Zustand ein. Der im ersten Schritt entstandene Elektronenverlust am Natrium wird durch das Anteiligwerden an den von den Wassermolekülen stammenden Elektronenpaaren teilweise wieder ausgeglichen.

Es ist somit für eine chemische Umsetzung erforderlich, daß Funktionsumkehr nur unter Entfaltung jener Funktion erfolgt, welche der unmittelbar vorher ausgeübten nicht korreliert ist (*Chemisches Funktionsprinzip*).

Das *Funktionsschema* zeigt die charakteristischen Zusammenhänge auf der Basis der elektrochemischen Spannungsreihe: links stehen die Donatoren D, rechts die Acceptoren A. Korrelierte Funktionen liegen schräg gegenüber, und die unter Einhaltung des Funktionsprinzips aufeinanderfolgenden sogenannten korrespondierenden Funktionen sind waagrecht abzulesen.

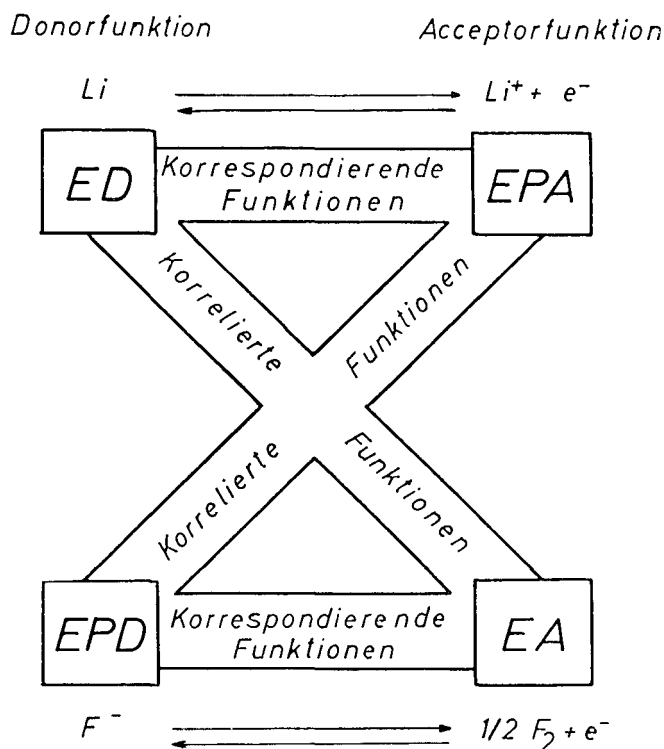
Wir wollen die Hydratisierungsreaktion des Natriumions



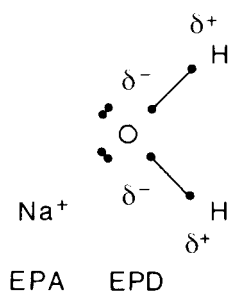
aus funktioneller Sicht erörtern.

Es wird jeweils ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms im Wassermolekül zur Bildung einer — relativ schwachen — Elektronenpaarbindung verwendet. Dadurch entfernen sich Elektronen vom Sauerstoffatom (Schritt 1). Die Kompensation dieses Elektronenverlustes erfolgt durch eine Verschiebung der Bindungselektronen von den Wasserstoffatomen zum Sauerstoffatom. Dies entspricht

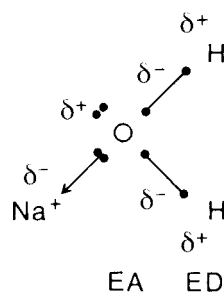
Funktionsschema



einer ED-EA-Funktionsausübung, da hierdurch die positiven Partialnettoladungen δ^+ der Wasserstoffatome in den koordinierten Wassermolekülen erhöht werden. Gleichzeitig erniedrigt sich die positive Ladung am Natriumion durch die induzierte Verstärkung der koordinativen Bindung weiter (Schritt 2). In anderen Wor-

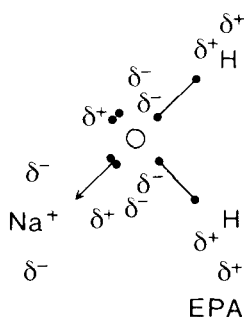


Ausgangssituation

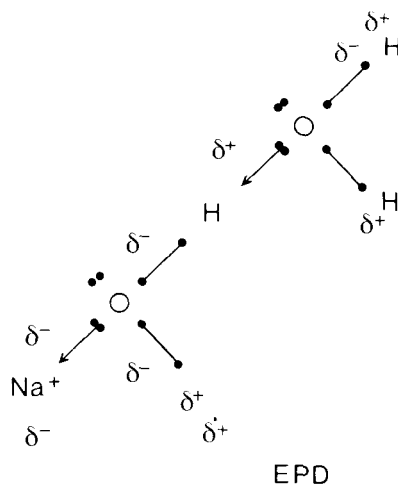


Schritt 1

ten: die *Ladungen werden so weit als möglich über den Bereich des Moleküls „verschmiert“*. Die höhere Acidität der Wasserstoffatome im Komplex führt dazu, daß weitere Wassermoleküle mit diesen leichter reagieren als mit anderen Wassermolekülen. Es kommt zum Aufbau einer zweiten Hydratsphäre (Schritt 3).



Schritt 2



Schritt 3

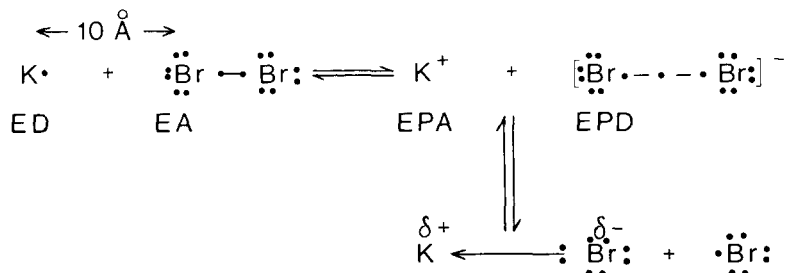
Diese sogenannte „*outer sphere-Komplexierung*“ bewirkt einerseits eine Verstärkung der koordinativen Bindung am Natriumion, d. h. eine weitere Verminderung seiner positiven Partialnettoladung, andererseits eine Positivierung der Wasserstoffatome in der zweiten Sphäre. Der Aufbau weiterer Hydratsphären erfolgt solange, als genügend Wassermoleküle vorhanden sind, und solange, bis die Acidität der Wasserstoffatome der koordinierten und der ungebundenen Wassermoleküle nicht mehr merkbar verschieden ist. Die Darstellung der Gesamtreaktion erfolgt zweckmäßig dadurch, daß die bekannten induktiven Effekte innerhalb der Moleküle auf Wechselwirkungen *zwischen* den Molekülen angewendet werden.

Vom konstitutionellen Standpunkt aus gesehen wird das Paulingsche Elektroneutralitätsprinzip erfüllt, welches ich in allgemeiner Form als *Kovalenzprinzip* folgendermaßen formulieren möchte:

Nach Störung eines Gleichgewichtszustandes wird jene Gegenfunktion ausgeübt, welche zu einem Maximum an Kovalenz, d. i. zu möglichst großem Ladungsausgleich führt. *Nicht Polarisierung, sondern Depolarisierung ist Ziel und Ergebnis aller Folgereaktionen im Gesamtbereich des Moleküls!* Leider ist die Kompensation meist unzureichend; daher wird die Unordnung vermehrt. Wie sähe es aber erst ohne Steuerung durch die Folgefunktionen, dem wesentlichen Ordnungsfaktor, aus?

Die Zerlegung einer Redoxreaktion bzw. einer koordinationschemischen Umsetzung ist in der Regel eine formale, und die Teilschritte sind als dynamisch ineinander übergehend aufzufassen.

Es gibt aber Fälle, in denen die Reaktionsschritte zeitlich und räumlich deutlich voneinander abgegrenzt sind. Als „*Harpunierung*“ wird die Reaktion zwischen Alkalimetall und Halogen in der Gasphase beschrieben, da schon bei Entfernungen von über 10 Å-Einheiten die Elektronenübertragung vollzogen wird:



Die entstehenden Ionen unterliegen dem Coulombschen Gesetz, und die hierdurch bedingte Annäherung führt zu teilweiser Überlappung des freien s-Orbitals des Kaliumions mit einem besetzten Orbital des Bromidions, welches unter Abgabe eines Bromatoms entsteht. Das Ausmaß der EPD-EPA-Wechselwirkung zwischen den beiden Ionen bestimmt das Ausmaß der Verminderung der Nettoladungen der Ionen und damit diejenige der „Kovalenz“ der Bindung. Diese ist im gasförmigen KBr-Molekül größer als im KBr-Kristall, da in letzterem die Tendenz zur EPA-Funktion des Kaliumions wie zur EPD-Funktion des Bromidions auf jeweils sechs Nachbarionen verteilt wird.

Wir gelangen nun zwanglos zu einem Verständnis der Beeinflussung von Redoxvorgängen durch Lösungsmittel und Liganden. Je stärker letztere ihr Elektronenpaar dem Kation zur Verfügung stellen, umso mehr wird die positive Nettoladung erniedrigt und die Elektronenpopulation am Kation erhöht. Je höher die Elektronenpopulation, umso leichter steht ein Elektron zur Elektronenübertragung (Funktion als ED) zur Verfügung, d. h. umso stärker werden die reduzierenden Eigenschaften. Dementsprechend bewirkt eine Erhöhung der Elektronenpopulation eine Verminderung der Fähigkeit zur Übernahme eines Elektrons, und die oxydierenden Eigenschaften werden geschwächt. Diese Effekte werden bei gleichbleibenden Liganden nur durch die EPA-Stärke der Kationen beeinflusst, welche mit steigender positiver Ladung zunimmt. Daher ist in einem gegebenen Donor-Lösungsmittel die Erhöhung der Elektronenpopulation in der oxidierten Form relativ stärker als in der reduzierten Form, d. h. die oxydierenden Eigenschaften der oxidierten Form werden in höherem Maße geschwächt, als die reduzierenden Eigenschaften der reduzierten Form zunehmen.

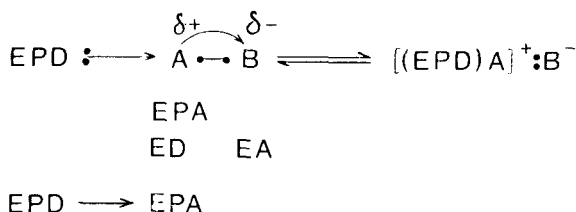
Da die Donizität ein Maß für die EPD-Eigenschaften ist, ergibt sich für jedes Redoxpaar ein charakteristischer Zusammenhang zwischen Redoxpotential und Donizität.

Durch Interpolation kann der Näherungswert für das Redoxpotential im Lösungsmittel bekannter Donizität ermittelt werden. Damit ist es möglich, die elektrochemischen Spannungsreihen in einer Anzahl von Lösungsmitteln zumindest abzuschätzen. Durch geeignete Koordination kann man die Redox Eigenschaften in gezielter Weise verändern und auf diese Weise „maßgeschneiderte“ Redoxsysteme herstellen.

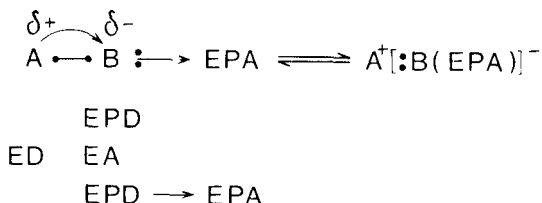
Die funktionelle Betrachtung liefert auch allgemeingültige Zusammenhänge zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und funktionellen Größen, worauf heute nicht weiter eingegangen werden kann.

Die Funktionslehre bietet weiterhin eine klare und universell geltende Beschreibung der Ionisation (Heterolyse) kovalenter Bindungen. Diese kann erfolgen:

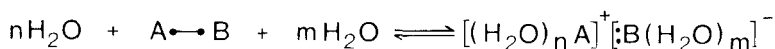
1. Durch nucleophilen Angriff des EPD-Lösungsmittels am elektronenarmen Bereich des Moleküls. Die Ionisation einer gegebenen Bindung erfolgt umso leichter und umso weitergehend, je höher die Donizität des EPD-Lösungsmittels ist. Die Erhöhung der Elektronenpopulation an A bewirkt jenen Elektronenschub, der zur vollständigen Überführung des Elektrons nach B erforderlich ist:



2. Durch elektrophilen Angriff eines EPA am elektronenreichen Bereich des Substrates.



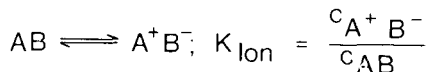
Wasser hat besonders gut ionisierende Eigenschaften, weil es beiden Funktionen gerecht werden kann:



In jedem Falle entstehen in einem Medium mit geringer Dielektrizitätskonstante Ionenpaare. Nun erst kann die dielektrisch bedingte Ionenpaardissoziation

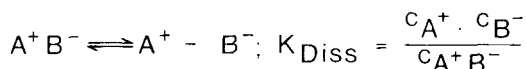
einsetzen, für deren Ausmaß die Dielektrizitätskonstante des Mediums maßgeblich ist. Der Gesamtvorgang der Bildung freier Ionen in Lösung läßt sich demnach in zwei Teilschritte zerlegen:

1. den der koordinationsbedingten Ionisation unter Bildung von Ionen (solvat)-assoziaten, welche in abgekürzter Schreibweise folgendermaßen wiedergegeben sei:



und

2. den der dielektrisch bedingten Dissoziation von Ionen(solvat)-assoziaten:



Die experimentelle Bestimmung der beiden Gleichgewichtskonstanten K_{Ion} und K_{Diss} ist möglich in Medien mittlerer oder geringer Dielektrizitätskonstante. $c_{A^+} = c_{B^-}$ kann konduktometrisch und $c_{A^+B^-} = c_{A^+} c_{B^-} = c_s$ z. B. spektral-photometrisch bestimmt werden. Die durch Einwaage vorgegebene Gesamtkonzentration c setzt sich im Gleichgewichtssystem folgendermaßen zusammen:

$$c = c_{AB} + c_{A^+B^-} + c_{A^+} = c_{AB} + c_s$$

Demnach ist

$$K_{\text{Ion}} = \frac{c_s - c_{A^+}}{c - c_s}, \text{ bzw. } K_{\text{Diss}} = \frac{c_{A^+}^2}{c_s - c_{A^+}}$$

Die bisher als Ionisationskonstante oder Dissoziationskonstante bezeichnete Gleichgewichtskonstante K (für Säuren auch als Säurekonstante K_s und für Basen als Basenkonstante K_B bezeichnet) ist demnach das Produkt von K_{Ion} und K_{Diss}

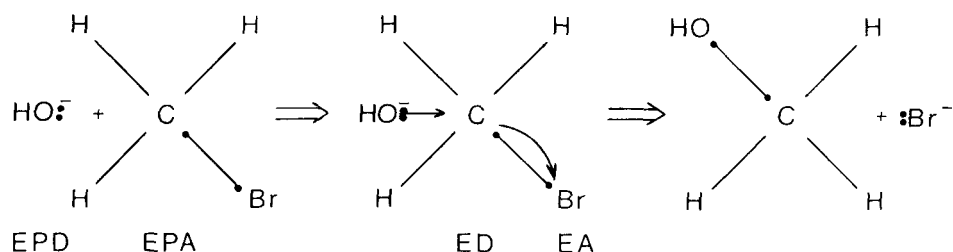
Ein Lösungsmittel wirkt umso besser ionisierend, je ausgeprägter seine EPD- bzw. EPA-Eigenschaften sind. Eine kleine Dielektrizitätskonstante beeinträchtigt nicht das Ionisierungsvermögen, wohl aber die elektrolytische Dissoziation der Ionensolvatassoziate, so daß die Lösung ein schlechter Leiter des elektrischen Stromes ist. Ein Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante aber schwachen EPD- bzw. EPA-Eigenschaften wirkt wohl dissoziierend, aber kaum ionisierend und gibt ebenfalls keine elektrisch leitenden Lösungen. LiCl ist in Propandiolcarbonat, welches eine Dielektrizitätskonstante von 70 besitzt, schwächer dissoziiert als in Hexamethylphosphorsäuretriamid (Dielektrizitätskonstante 29), weil die geringere Donizität des Propandiolcarbonats nicht zur vollständigen Ionisation ausreicht. Hingegen ist Tetrabutylammoniumchlorid in Propandiolcarbonat stärker dissoziiert, weil seine Ionenpaare in Hexamethylphosphorsäuretriamid relativ schwächer solvatisiert sind, als diejenigen des Lithiumchlorids.

Diese Überlegungen erleichtern die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels für die Ausführung von Ionenreaktionen und für koordinationschemische Umsetzungen. Da mit zunehmender Donizität die Solvatkomplexe stabiler werden, muß

für die präparative Darstellung von Komplexverbindungen ein Lösungsmittel mit möglichst niedriger Donizität verwendet werden. Bei allen Ionisationsphänomenen in Wasser spielt die spezifische Ordnungsstruktur in der Hydrathülle eine entscheidende Rolle.

Eine *nucleophile Substitution* wird in derselben Weise eingeleitet wie die Ionisation in einem EPD-Lösungsmittel. Die entstehenden Ionenpaare reagieren sofort weiter: bei der nucleophilen Substitution zu kovalenten Substraten, bei der Ionisation zu dissoziierten Ionen.

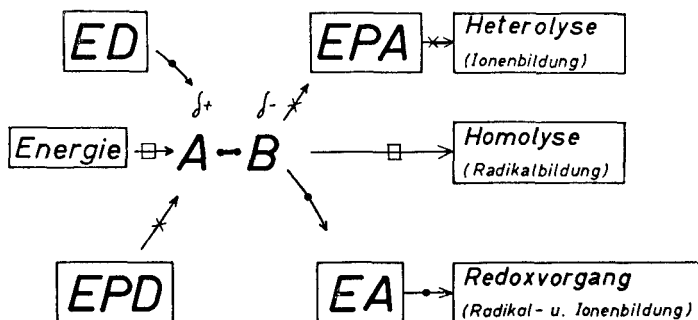
Beim nucleophilen Angriff von Hydroxidionen am C-Atom eines Alkylbromids übt dieses die EPA-Funktion aus. Der hierdurch zum C-Atom erfolgende Elektronenfluß führt zur Polarisierung der C-Br-Bindung, und zwar in dem Maße, in dem sich das OH⁻-Ion stärker an das C-Atom heranschiebt. Schließlich kommt es zur Abtrennung des Bromidions und zur Errichtung der HO-C-Bindung:



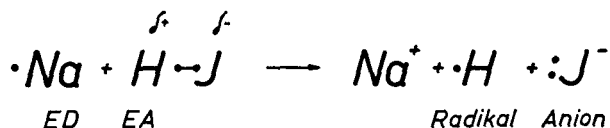
Die vielfach hervorgehobenen „Zwischenzustände“ erscheinen als Momentaufnahmen während des Vollzuges der elektronendynamischen Veränderungen.

Ebenso liegt sowohl der *elektrophilen Substitution* wie der Ionisation in einem EPA-Lösungsmittel die Ausübung derselben Primärfunktionen zu Grunde.

Wenn wir das kovalente Molekül $\overset{\delta+}{\text{A}}-\overset{\delta-}{\text{B}}$ in das Zentrum des Funktionsschemas stellen, so erhalten wir unmittelbar eine Antwort auf die Frage nach den Möglichkeiten der Lösung dieser Bindung mit Hilfe des *funktionellen Reaktionsschemas*. Sowohl nucleophiler Angriff an A, als auch elektrophiler Angriff an B führen primär zur *Heterolyse* (Ionenbildung).



Beim Angriff eines ED kommt es zur Bildung von Radikal und Anion, und durch Angriff eines EA von Kation und Radikal (*Redoxvorgang*):



Zur *Homolyse* einer polarisierten Bindung ist keine der chemischen Funktionen geeignet, da hierzu die Donorfunktion am elektronenreicheren bzw. die Acceptorfunktion am elektronenärmeren Bereich einsetzen müßte. Dies ist sehr unwahrscheinlich. Daher wird die Homolyse nur durch *Energiezufuhr* erreicht.

Die entscheidenden Veränderungen von Eigenschaften durch die Ausübung einer Funktion sind auch für das Phänomen der *Katalyse* verantwortlich. Der Katalysator fungiert als eine Art „*Elektronenpumpe*“, der mit einem der Reaktionspartner entweder durch EPD-EPA-Wechselwirkung dessen koordinationschemische Eigenschaften oder durch EPD-EPA-Wechselwirkung dessen Redox-eigenschaften in geeigneter Weise verändert und damit die Umsetzung zwischen den Reaktionspartnern erleichtert. Diesen Bedingungen kann jeweils nur eine bestimmte reaktionsspezifische Elektronenpopulation am Katalysator entsprechen, welche nicht unmittelbar von der „Natur“ des Katalysators abhängig ist.

Charakteristisch für die funktionelle Betrachtungsweise ist, daß sie

1. die chemische Wechselwirkung als Resultat beider Arten von Funktionsausübung erachtet, und
2. die Dipol-Wechselwirkungen als Teil der koordinativ-kovalenten (EPD-EAP)-Wechselwirkungen auffaßt, da die Dipol-Wechselwirkungen immer zu Orbitalüberlappungen führen, welche mit Hilfe phänomenologischer Größen besser beschrieben werden als auf Grund von Parametern der elementar-elektrostatischen Theorie.

Die beweglichen Ladungsträger in einem Halbleiter und Metall werden von der Physik als *Festkörperplasma* aufgefaßt. In diesem beobachtet man eine Reihe nicht näher verstandener Instabilitäten, z. B. der Dichte, welche durch äußere Felder hervorgerufen wird. Der plasmatische Zustand wird ferner durch hohen Außendruck begünstigt, wie die metallischen Eigenschaften von Nichtmetallen unter extrem hohen Drücken zeigen.

Eine Übertragung des plasmatischen Bildes auf den Mikrokosmos der Atome, Ionen und Moleküle ergibt ein überaus plastisches Bild ihres Verhaltens, obgleich man damit die in der konventionellen Plasmaphysik geforderte mittlere Ladungsneutralität verläßt und zunächst keine grundsätzlich neuartigen Aspekte hierdurch eröffnet werden.

Ich postuliere: Das *Quantenplasma* eines Moleküls bestehe aus den *Innenplasmen* der Atomkerne und dem *Außenplasma* der Elektronenhülle, dessen Ladungsdichte an einem bestimmten Ort der quantenmechanischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons entspricht. Das Außenplasma erscheint stabilisiert durch die Natur und die gegenseitige räumliche Anordnung der Atomkerne im ungestörten Molekül. Die im Wirkungsbereich mit anderen Quantenplasmen erfolgenden *Instabilisierungen* werden als Ursachen einerseits derjenigen Veränderungen aufgefaßt, die die tatsächliche Funktionsausübung bedingen, andererseits für die Änderung meßbarer Eigenschaften der Atomkerne, z. B. chemische Verschiebung, Mössbauer-Effekt. *Fluktuationen der Elektronendichte der Quantenplasmen, ausgelöst durch Induktion im Wirkungsbereich anderer Quantenplasmen*, sollten entscheidend sein für die Wechselwirkung mit anderen Molekülen.

Aufbauend auf der Strukturlehre könnten die beobachteten Funktionsausübungen physikalisch als Ergebnis induzierter Instabilisierung der Molekül-Quantenplasmen aufgefaßt werden, im Sinne einer qualitativ-vergleichenden Denkweise die dynamischen Wechselwirkungen der Atome und Moleküle vielleicht sogar als Vorstufe des Lebendigen, und es wäre die Erforschung ihres Verhaltens zu entwickeln.

Im klaren Bewußtsein der Grenzen naturwissenschaftlicher Erkenntnisse sollte die Einleitung jener geistigen Erneuerung möglich sein, derer wir so dringend bedürfen. Wir sollten weniger nach dem Quantitativen fragen und streben, *wieviel* wir verdienen, *wieviel* wir besitzen oder *wieviel* Geltung wir haben, als vielmehr danach, *wie* wir unser Leben gestalten und *was* wir tun wollen, um mit uns selbst und unserer Umwelt in Harmonie zu leben, und ich hoffe, daß eines Tages das uns alle beherrschende Zweckdenken durch eine sinnerfülltere Einstellung abgelöst wird.